

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-110432

(43)Date of publication of application : 28.04.1997

(51)Int.Cl.

C01G 49/00

C04B 35/26

H01F 1/34

(21)Application number : 07-263391

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 12.10.1995

(72)Inventor : ONIZUKA MASAHIRO  
NOMURA TAKESHI

## (54) Z TYPE HEXAGONAL OXIDE MAGNETIC MATERIAL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a magnetic material having such strength as to make it withstand use as an inductance element and not reducing the magnetic permeability even in a high-frequency region by incorporating specified elements and specifying the ratio of a X type phase to formed phases in relative intensity.

SOLUTION: This Z type hexagonal oxide magnetic material contains Fe, Co, M (M is at least one among Ba, Sr and Pb), Si, Ca and O and has  $\geq 60\%$  ratio of a Z type phase to formed phases in relative intensity. It is easily produced by incorporating, by mol, 68-73% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 15-22% MO, 9-13% CoO, 0.04-1.0% SiO<sub>2</sub> and 0.04-1.0% CaO (expressed in terms of oxides) or 68-73% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 15-22% MO, 9-13% CoO and MeO (Me is at least one among Ni, Zn, Cu, Mg and Mn), 0.04-1.0% SiO<sub>2</sub> and 0.04-1.0% CaO (expressed in terms of oxides).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

 CLAIMS
 

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Z mold hexagonal system oxide magnetic material which contains Fe, Co, M (M is at least one sort of Ba, Sr, and Pb), Si, calcium, and O, and is characterized by Z type phase being 60% or more in a relative intensity ratio of a generation phase.

[Claim 2] Z mold hexagonal system oxide magnetic material according to claim 1 characterized by containing Me (Me being at least one sort of nickel, Zn, Cu, Mg, and Mn).

[Claim 3] Z mold hexagonal system oxide magnetic material according to claim 1 characterized by containing [ Fe 2O<sub>3</sub> / 68 thru/or 73mol%MO (M is at least one sort of Ba, Sr, and Pb) / 15 thru/or 22mol%CoO ] 0.04 thru/or 1.0mol%CaO for 9 thru/or 13mol%SiO<sub>2</sub> 0.04 thru/or in [ 1.0 mol ] % by oxide conversion.

[Claim 4] By oxide conversion Fe 2O<sub>3</sub> 68 thru/or 73mol%MO (M is at least one sort of Ba, Sr, and Pb) - 15 thru/or 22-mol% -- 0.04 thru/or 1.0mol%CaO for CoO and MeO (Me being at least one sort of nickel, Zn, Cu, Mg, and Mn) 9 thru/or 13mol%SiO<sub>2</sub> Z mold hexagonal system oxide magnetic material according to claim 2 characterized by containing 0.04 thru/or in [ 1.0 mol ] %.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to Z mold hexagonal system oxide magnetic material.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, RF-ization is advanced with the miniaturization of electronic equipment, and lightweight-izing, and the correspondence to RF-izing is indispensable also about the component part of electronic equipment. Also in the inductance element by the oxide magnetic material, the correspondence to not an exception but RF-izing is called for in such a condition.

[0003] Moreover, since the surface mount of the electronic parts is carried out with a miniaturization and lightweight-izing in many cases, the reinforcement for surface-mount-izing is also required and the oxide magnetic material itself needs to be high-density-sintered-compact-ized of the inductance element by the oxide magnetic material.

[0004] The magnetic substance and a dielectric are used as a material used for an inductance element, and glass or the dielectric ceramics is used as a spinel mold oxide magnetic material and a dielectric as the magnetic substance.

[0005] The crystal structure is a cubic, since permeability is comparatively high, a spinel mold oxide magnetic material is used for various inductance elements, a power transformer, etc., and the nickel system oxide magnetic material is used about the inductance element used especially in a RF field.

[0006] However, a spinel mold oxide magnetic material has the defect that permeability decreases rapidly above a certain frequency, and it cannot be used for the inductance element which reduction in permeability begins from near 300MHz, and is used on the frequency beyond it in said nickel system oxide magnetic material.

[0007] So, glass or the dielectric ceramics is used and put in practical use by the inductance element used by the RF in many cases.

[0008] However, in order to obtain a required inductance for non-magnetic material, the number of turns of dielectric ceramics [ glass or ] of a coil increases, and it has been a failure to a miniaturization. Moreover, since relative permeability is 1, there is a defect which the leakage of magnetic flux arises and has magnetic effect on contiguity components, and it had become the factor which makes a circuit design difficult.

[0009] Then, though it is the magnetic substance as a material of an inductance element, a material without reduction of the permeability in a RF field is desired, and the hexagonal system oxide magnetic material is indicated by JP,33-736,B, JP,33-6778,B, etc. as a thing corresponding to this demand.

[0010] There are M mold which is a hard ferrite, W mold which does not contain cobalt, Z mold which does not contain cobalt, and Y mold which is a soft ferrite, W mold containing cobalt and Z mold containing cobalt in a hexagonal system oxide magnetic material, a hard ferrite is used for a magnet, magnetic-recording data medium, etc., and the soft ferrite is used for the inductance element, the wave absorber, etc.

[0011] Thus, a hexagonal system oxide magnetic material is classified into M mold (AF<sub>12</sub>O<sub>19</sub>), W

mold (AB<sub>2</sub>Fe<sub>16</sub>O<sub>27</sub>), Y mold (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub>), Z mold (A<sub>3</sub>B-2 Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>), etc.

[0012] Here, the hexagonal system oxide magnetic material of Z mold is expressed with general formula M<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>, and M is the compound which is a metal ion divalent in Me with alkaline-earth-metal ion. Since permeability is able for Z mold whose Me is Co to have an easy axis in the field of a hexagonal crystal, and to have high permeability from a spinel mold oxide magnetic material to a RF field since the anisotropy is large, it is the optimal as a material of the inductance element used in a RF field.

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the hexagonal system oxide magnetic material of Z mold has the defect that sintered compact density is low. While it is in the orientation for electronic equipment components current [ many ] to turn into a surface mounted device and the mechanical strength of components is needed, since an inductance element is not an exception, either, it is necessary to raise the mechanical strength of the inductance element itself. Therefore, although it is necessary to raise the reinforcement of the oxide magnetic material itself with an inductance element, since the hexagonal system oxide magnetic material of Z mold has low sintered compact density, reinforcement will deteriorate. Moreover, there is relation with close permeability and sintered compact density, and since the permeability itself will become low if sintered compact density is low, the original property which the hexagonal system oxide magnetic material of Z mold has cannot be reflected.

[0014] In order to make high sintered density of the hexagonal system oxide magnetic material of Z mold, it is known that it can attain by generally making whenever [ glost firing Nariatsu ] into an elevated temperature.

[0015] However, if actual baking of the hexagonal system oxide magnetic material of Z mold is carried out at an elevated temperature, Fe<sup>3+</sup> in an oxide magnetic material will be returned, and Fe<sup>2+</sup> will be generated. In order that generation of Fe<sup>2+</sup> may reduce the specific resistance of an oxide magnetic material, eddy current loss is caused in a RF field, and loss of an inductance element becomes large.

[0016] Moreover, reduction of Fe<sup>3+</sup> in the hexagonal system oxide magnetic material of Z mold causes the decomposition to W mold and Y mold from Z mold, and even if density goes up, the amount of generation of Z mold will decrease.

[0017] Making whenever [ glost firing Nariatsu ] into an elevated temperature, and making high sintered density of the hexagonal system oxide magnetic material of Z mold has come [ as mentioned above, ] to solve the aforementioned trouble preferably.

[0018] Then, this invention aims at offering the inductance element material with which it has the reinforcement which can bear for using it as an inductance element, and permeability does not decrease in a RF field.

[0019]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, invention according to claim 1 contains Fe, Co, M (M is at least one sort of Ba, Sr, and Pb), Si, calcium, and O, and offers Z mold hexagonal system oxide magnetic material characterized by Z mold being 60% or more in a relative intensity ratio of a generation phase.

[0020] Furthermore, according to invention according to claim 2, the above-mentioned purpose is attained by offering Z mold hexagonal system oxide magnetic material according to claim 1 characterized by containing Me (Me being at least one sort of nickel, Zn, Cu, Mg, and Mn).

[0021] Moreover, according to invention according to claim 3, in Z mold hexagonal system oxide magnetic material according to claim 1, the purpose is attained by oxide conversion by containing [ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / 68 thru/or 73mol%MO (M is at least one sort of Ba Sr, and Pb) / 15 thru/or 22mol%CoO ] 0.04 thru/or 1.0mol%CaO for 9 thru/or 13mol%SiO<sub>2</sub> 0.03 thru/or in [ 1.0 mol ] %.

[0022] According to invention according to claim 4, it sets to Z mold hexagonal system oxide magnetic material according to claim 2. By oxide conversion Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 68 thru/or 73mol%MO (M is at least one sort of Ba, Sr, and Pb) -- 15 thru/or 22-mol% -- 0.04 thru/or 1.0mol%CaO for CoO and MeO (Me being at least one sort of nickel, Zn, Cu, Mg, and Mn)9 thru/or 13mol%SiO<sub>2</sub> The purpose is attained by containing 0.04 thru/or in [ 1.0 mol ] %.

[0023]

[Example] Next, an example is shown and this invention is explained to details.

[0024] Weighing capacity of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  and  $\text{SiO}_2$ , and the  $\text{CaCO}_3$  grade was carried out, and it mixed with the ball mill for 20 hours so that an oxide magnetic material might serve as a rate as shown in the table 1 shown in drawing 1. Here, about  $\text{SiO}_2$  and  $\text{CaCO}_3$ , you may add at the time of grinding performed after temporary baking.

[0025] Next, temporary baking of the material mixed with the ball mill for 20 hours was carried out by 20 - 100% of oxygen tension at the temperature of 1200-1300 degrees C for 2 hours, and the ball mill ground after that for 40 hours. A binder etc. is added and fabricated into the material produced here, and it calcinates by 20 - 100% of oxygen tension at the temperature of 1150-1350 degrees C for 2 hours.

[0026] Thus, Z mold relative intensity ratio about the data of each acquired example, the real component ("permeability" is only called henceforth.) of 100MHz complex permeability, a resonance frequency, and sintered compact density were measured, and the result was expressed with the table 2 shown in drawing 2.

[0027] Z mold relative intensity ratio is a kind of the analytical method using an X-ray diffraction method here. An X diffraction is the method of detecting the X-ray which irradiated the X-ray and reflected it in the sample, and analyzing a sample. It is strongly reflected at a certain angle to the direction of incidence, and the reflected X-ray calls this a diffraction line. Although the location where this diffraction line appears, and reinforcement change with material, when a certain unit material is measured, the thing strongest against some angles in the diffraction line which the diffraction line appeared and appeared is extracted as a strongest diffraction line.

[0028] When two or more sorts of material is intermingled in a test portion, these two or more strongest diffraction lines are also extracted, and material is specified for every strongest diffraction line. The thing showing the intensity ratio of the strongest diffraction line for every material of this is a relative intensity ratio.

[0029] Therefore, it is Z mold relative intensity ratio which asked for the ratio of the sum of the strongest diffraction line intensity of the hexagonal system oxide magnetic material of Z mold, and each material.

[0030] After measurement of the X diffraction for Z mold relative intensity ratio measurement having ground the sample after this baking with the agate mortar and making it into a powder sample, it was performed, and 2theta made scan speed per minute 1 minute in 22 - 42 degrees, and was taken as 0.01 travel. Moreover, the diffraction line of the generation phase used for computing Z mold relative intensity ratio used Z (1016), Y (119), W (116), M (107),  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  (212) and  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (311) which are each strongest diffraction line, and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (104).

[0031] When other generation phases are generated and a diffraction line appears, it identifies according to an ASTM card and a relative intensity ratio is computed using the strongest diffraction line.

[0032] After measurement of permeability carried out actual baking of the sample cast to disc-like [ with a diameter / of 20mm /, and a thickness of 4mm ], it was processed into the toroidal mold with the appearance of 14mm, a bore [ of 7mm ], and a thickness of 2mm, and it went in the range of 10-3000MHz by the short circuit coaxial type measuring method (JIS C 2561) using a network analyzer.

[0033] The density measurement of a sintered compact computed volume by having measured the dimension, and computed it by measuring weight.

[0034] As the table 2 shown in drawing 2 shows, it turns out whether either permeability or a resonance frequency has become very large and that permeability and a resonance frequency are [ what has large Z mold relative intensity ratio, and ] both comparatively large especially about 60% or more of thing (numbers 1-16). That from which permeability serves as size among such materials can respond to the product which will be used for the inductance element which it is used for the inductance element comparatively used for a low frequency field even if it is in a RF field, and is especially in a RF field about what has a high resonance frequency, and is used for the field of a RF field, and is used for each frequency region of a RF field.

[0035] Moreover, it is difficult what has small Z mold relative intensity ratio, and to use permeability

and a resonance frequency as an inductance element small especially by less than 60% of thing (numbers 17-21).

[0036] In addition, the thing which has Z mold relative intensity ratio smaller than the table 2 shown in the table 1 shown in drawing 1, and drawing 2, What has less than 60% of especially large thing (numbers 17-21) and especially large Z mold relative intensity ratio, Especially, between 60% or more of things (numbers 17-21), there is no difference in sintering volume density, and even if Z mold relative intensity ratios are a large thing, especially 60% or more of thing, the reinforcement as an inductance element comes out enough, and understands a certain thing.

[0037] Here, although Co is a material indispensable when the oxide of this invention is constituted, Me (Me is at least one sort of nickel, Zn, Cu, Mg, and Mn) can replace the part. Therefore, since the table of drawing 1 and drawing 2 shows that it is possible to acquire an equivalent property even if it uses a comparatively cheap material as compared with Co, a manufacturing cost can be lowered by adding Me (Me being at least one sort of nickel, Zn, Cu, Mg, and Mn).

[0038] Moreover, Fe, Co, MO (M is at least one sort of Ba, Sr, and Pb), and Me (Me is at least one sort of nickel, Zn, Cu, Mg, and Mn) are oxide conversions. 68 thru/or 73-mol% and MO (M is at least one sort of Ba, Sr, and Pb) for Fe 2O<sub>3</sub> For example, 15 thru/or 22-mol%, For CoO 9 thru/or 13-mol% and SiO<sub>2</sub> 0.04 thru/or 1.0-mol%, CaO -- 0.04 thru/or 1.0-mol% -- becoming out of range \*\*\*\* -- oxide conversion -- Fe 2O<sub>3</sub> -- 68 thru/or 73-mol% -- MO (M is at least one sort of Ba, Sr, and Pb) 15 thru/or 22-mol%, As CoO is shown in the numbers 17-21 of the table 2 showing Z mold hexagonal system oxide magnetic material which serves as 9 thru/or 13-mol% and SiO<sub>2</sub> 0.04 thru/or 1.0-mol%, and serves as outside 0.04 thru/or in [ 1.0 mol ] % in CaO in drawing 2, Z mold generation phase tends to become 60% or less.

[0039] Moreover, since decline in permeability will occur and a deposit of the Si-calcium glass to the oxide magnetic material surface will also be produced if it adds more than across the range, i.e., 1.0-mol%, which shows SiO<sub>2</sub> and CaO in a table 1, the contact surfaces fix or problems, like appearance becomes dirty arise.

[0040] 68 thru/or 73-mol% and MO (M is at least one sort of Ba, Sr, and Pb) for Fe 2O<sub>3</sub> by oxide conversion Therefore, 15 thru/or 22-mol%, For CoO 9 thru/or 13-mol% and SiO<sub>2</sub> 0.04 thru/or 1.0-mol%, For CaO Fe 2O<sub>3</sub> by 0.04 thru/or the 1.0-mol range of % or, and oxide conversion 68 thru/or 73-mol%, MO (M is at least one sort of Ba, Sr, and Pb) 15 thru/or 22-mol%, Z mold generation phase can manufacture easily 60% or more of Z mold hexagonal system oxide magnetic material by containing 9 thru/or 13-mol% and SiO<sub>2</sub>, and making CaO contain CoO 0.04 thru/or in [ 1.0 mol ] % 0.04 thru/or 1.0-mol%.

[0041] Here, No. 21 the sintering volume density and specific resistance whose number 11 of table 1 publication thru/or 15, and Z mold generation phase whose Z mold generation phase generated by the above presentations is 60% or more of Z mold hexagonal system oxide magnetic material are less than 60% of Z mold hexagonal system oxide magnetic material were expressed with the table 3 shown in drawing 3.

[0042] Generally, if the density of a sintering object is raised, it is in the falling orientation about specific resistance. However, in 60% or more of Z mold hexagonal system oxide magnetic material (a number 11 thru/or 15), although sintering volume density is [ Z mold generation phase ] large, Z mold generation phase applied to this invention as shown in the table 3 shown in drawing 3 comparing with less than 60% of Z mold hexagonal system oxide magnetic material (number 21), as for specific resistance, Z mold generation phase is maintaining less than 60% of Z mold hexagonal system oxide magnetic material (number 21), and the value more than equivalent. This shows that it has the effect of reducing loss, if Z mold generation phase applied to this invention as an inductance element uses 60% or more of Z mold hexagonal system oxide magnetic material.

[0043] Furthermore, since the elongation of plating will arise from the polar zone in the magnetic material section and it will be easy to cause short circuit accident if resistance of a magnetic material is low, although plating processing is carried out so that an electrode may be covered for the improvement in reliability of the polar zone in case an inductance element is constituted, an excessive production

process is needed for a manufacturing process.

[0044] Here, if Z mold generation phase concerning this invention uses 60% or more of Z mold hexagonal system oxide magnetic material, since specific resistance is high, the elongation of plating can be prevented and a manufacturing process can be simplified.

[0045]

[Effect of the Invention] It became possible to provide the inductance element material with which it has the reinforcement which can bear for using it as an inductance element, and permeability does not decrease in a RF field.

---

[Translation done.]



(11)特許出願公開番号

特開平9-110432

(43)公開日 平成9年(1997)4月28日

(51) Int.Cl. <sup>o</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 49/00			C 0 1 G 49/00	A
C 0 4 B 35/26			C 0 4 B 35/26	F
H 0 1 F 1/34			H 0 1 F 1/34	Z

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平7-263391	(71)出願人	000003067 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(22)出願日	平成7年(1995)10月12日	(72)発明者	鬼塚 雅広 東京都中央区日本橋一丁目13番1号ティー ディーケイ株式会社内
		(72)発明者	野村 武史 東京都中央区日本橋一丁目13番1号ティー ディーケイ株式会社内

(54)【発明の名称】 Z型六方晶系酸化物磁性材料

(57) 【要約】

【課題】初透磁率がインダクタンス素子として使用するに耐えることができ、かつ高周波領域においても初透磁率の減少することのないインダクタンス素子材料を提供することを目的とする。

【解決手段】、Fe、Co、M（MはBa、Sr、Pbの少なくとも1種）、Si、Ca、およびO等を含ませ、生成相の相対強度比でZ型が60%以上であるZ型六方晶系酸化物磁性材料を製造する。

[illegible]

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】Fe、Co、M (MはBa、Sr、Pbの少なくとも1種)、Si、Ca、およびOを含有し、生成相の相対強度比でZ型相が60%以上であることを特徴とするZ型六方晶系酸化物磁性材料。

【請求項2】Me (MeはNi、Zn、Cu、Mg、Mnの少なくとも1種)を含有することを特徴とする請求項1記載のZ型六方晶系酸化物磁性材料。

【請求項3】酸化物換算で、

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ を68乃至73mol%

MO (MはBa、Sr、Pbの少なくとも1種)を15乃至22mol%

$\text{CoO}$ を9乃至13mol%

$\text{SiO}_2$ を0.04乃至1.0mol%

$\text{CaO}$ を0.04乃至1.0mol%

の範囲で含有することを特徴とする請求項1記載のZ型六方晶系酸化物磁性材料。

【請求項4】酸化物換算で、

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ を68乃至73mol%

MO (MはBa、Sr、Pbの少なくとも1種)を15乃至22mol%

$\text{CoO}$ および $\text{MeO}$  (MeはNi、Zn、Cu、Mg、Mnの少なくとも1種)を9乃至13mol%

$\text{SiO}_2$ を0.04乃至1.0mol%

$\text{CaO}$ を0.04乃至1.0mol%

の範囲で含有することを特徴とする請求項2記載のZ型六方晶系酸化物磁性材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、Z型六方晶系酸化物磁性材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の小型化、軽量化に伴い高周波化が進められ、電子機器の構成部品についても高周波化への対応が不可欠のものとなっている。そのような状況の中で酸化物磁性材料によるインダクタンス素子においても例外ではなく、高周波化への対応が求められている。

【0003】また、小型化、軽量化に伴い電子部品は表面実装される場合が多いため、表面実装化のための強度も要求され、酸化物磁性材料によるインダクタンス素子では、酸化物磁性材料そのものの高密度焼結体化が必要である。

【0004】インダクタンス素子に用いる材料としては磁性体及び誘電体が使われ、磁性体としてはスピネル型酸化物磁性材料、誘電体としてはガラスまたは誘電体セラミックスが使われている。

【0005】スピネル型酸化物磁性材料は結晶構造が立方晶であって比較的透磁率が高いことから各種インダクタンス素子、電源トランス等に用いられ、特に高周波領

域において使用されるインダクタンス素子についてはニッケル系酸化物磁性材料が使用されている。

【0006】しかし、スピネル型酸化物磁性材料にはある周波数以上で透磁率が急激に減少するという欠点があり、前記ニッケル系酸化物磁性材料では300MHz付近から透磁率の減少が始まり、それ以上の周波数で使用するインダクタンス素子には使用することができない。

【0007】そこで、高周波で使用されるインダクタンス素子にはガラスまたは誘電体セラミックスが使われ実用化されている場合が多い。

【0008】しかしながら、ガラスまたは誘電体セラミックスは非磁性体のため必要なインダクタンスを得るためにはコイルの巻き数が多くなり、小型化への障害となっている。また、比透磁率が1であるため磁束の漏れが生じ隣接部品に磁気的影響を及ぼす欠点があり、回路設計を困難にする要因となっていた。

【0009】そこで、インダクタンス素子の材料として磁性体でありながら、高周波領域での透磁率の減少がない材料が望まれ、該要求に対応するものとして六方晶系酸化物磁性材料が、特公昭33-736号公報、特公昭33-6778号公報等に開示されている。

【0010】六方晶系酸化物磁性材料にはハードフェライトであるM型、コバルトを含まないW型、コバルトを含まないZ型とソフトフェライトであるY型、コバルトを含むW型、コバルトを含むZ型があり、ハードフェライトは磁石、磁気記録媒体等に、ソフトフェライトはインダクタンス素子、電波吸収体等に使われている。

【0011】このように、六方晶系酸化物磁性材料はM型 ( $\text{AFe}_{12}\text{O}_{19}$ )、W型 ( $\text{AB}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ )、Y型 ( $\text{A}_2\text{B}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ )、Z型 ( $\text{A}_3\text{B}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ) 等に分類される。

【0012】ここで、Z型の六方晶系酸化物磁性材料は、一般式 $\text{M}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ で表され、Mがアルカリ土類金属イオンでMeが2価の金属イオンである化合物である。MeがCoであるZ型は磁化容易軸が六方晶結晶の面内にあり、異方性が大きい透磁率がスピネル型酸化物磁性材料より高周波領域まで高透磁率を有することが可能であるため、高周波領域で使われるインダクタンス素子の材料として最適である。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】しかし、Z型の六方晶系酸化物磁性材料は焼結体密度が低いという欠点がある。現在、多くの電子機器部品が表面実装部品となる傾向にあり部品の機械的強度が必要となっているなかで、インダクタンス素子も例外ではないからインダクタンス素子自体の機械的強度を上げる必要がある。したがって、インダクタンス素子では酸化物磁性材料自体の強度を上げる必要があるがZ型の六方晶系酸化物磁性材料は焼結体密度が低い透磁率が劣化してしまう。また、透磁率と焼結体密度とは密接な関係があり焼結体密度が低

いと透磁率自体も低くなってしまうため、Z型の六方晶系酸化物磁性材料の有している本来の特性を反映することができない。

【0014】Z型の六方晶系酸化物磁性材料の焼結密度を高くするためには、一般的に本焼成温度を高温にすることによって達成できることが知られている。

【0015】しかし、Z型の六方晶系酸化物磁性材料を高温で本焼成すると酸化物磁性材料中の $\text{Fe}^{3+}$ が還元されて $\text{Fe}^{2+}$ が生成される。 $\text{Fe}^{2+}$ の生成は酸化物磁性材料の比抵抗を低下させるため高周波領域にてうず電流損を引き起こしインダクタンス素子の損失が大きくなる。

【0016】また、Z型の六方晶系酸化物磁性材料中の $\text{Fe}^{3+}$ の還元はZ型からW型、Y型への分解を引き起こし、密度は上がったとしてもZ型の生成量が減少してしまう。

【0017】以上のように、本焼成温度を高温にしてZ型の六方晶系酸化物磁性材料の焼結密度を高くすることは好ましくなく前記の問題点は解決するにいたっていない。

【0018】そこで本発明は、インダクタンス素子として使用することに耐えることができる強度を有し、かつ高周波領域においても透磁率の減少することのないインダクタンス素子材料を提供することを目的とする。

【0019】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために請求項1記載の発明は、Fe、Co、M(MはBa、Sr、Pbの少なくとも1種)、Si、Ca、およびOを含有し、生成相の相対強度比でZ型が60%以上であることを特徴とするZ型六方晶系酸化物磁性材料を提供する。

【0020】更に請求項2記載の発明によれば、Me(MeはNi、Zn、Cu、Mg、Mnの少なくとも1種)を含有することを特徴とする請求項1記載のZ型六方晶系酸化物磁性材料を提供することによって上記目的を達成するものである。

【0021】また請求項3記載の発明によれば、請求項1記載のZ型六方晶系酸化物磁性材料において、酸化物換算で、

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ を68乃至73mol%

MO(MはBa、Sr、Pbの少なくとも1種)を15乃至22mol%

CoOを9乃至13mol%

$\text{SiO}_2$ を0.04乃至1.0mol%

CaOを0.03乃至1.0mol%

の範囲で含有することによって目的を達成する。

【0022】請求項4記載の発明によれば、請求項2記載のZ型六方晶系酸化物磁性材料において、酸化物換算で、

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ を68乃至73mol%

MO(MはBa、Sr、Pbの少なくとも1種)を15

乃至22mol%

CoOおよびMeO(MeはNi、Zn、Cu、Mg、Mnの少なくとも1種)を9乃至13mol%

$\text{SiO}_2$ を0.04乃至1.0mol%

CaOを0.04乃至1.0mol%

の範囲で含有することによって目的を達成する。

【0023】

【実施例】次に実施例を示し本発明を詳細に説明する。

【0024】酸化物磁性材料が図1に示す表1のような割合となるよう、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaCO}_3$ 等を秤量しボールミルで20時間混合した。ここで、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaCO}_3$ については仮焼成後に行う粉碎時に加えてもよい。

【0025】次に、ボールミルにて20時間混合した材料を1200~1300℃の温度で酸素分圧20~100%で2時間仮焼成し、その後ボールミルにて40時間粉碎した。ここで作製した材料にバインダー等を加えて成形し、1150~1350℃の温度で酸素分圧20~100%で2時間焼成する。

【0026】このようにして得られた各実施例の資料についてのZ型相対強度比、100MHzの複素透磁率の実数成分(以後単に「透磁率」と称す。)、共鳴周波数、焼結体密度を測定し、その結果を図2に示す表2に表した。

【0027】ここでZ型相対強度比とは、X線回折法を用いた分析方法の一種である。X線回折は試料にX線を照射し、反射したX線を検出して試料の分析を行う方法である。反射したX線は入射方向に対してある角度に強く反射され、これを回折線と呼ぶ。この回折線の現れる位置、強度は物質によって異なるが、ある単元物質を測定した場合いくつかの角度に回折線が現れ、現れた回折線の中で最も強いものを最強回折線として抽出する。

【0028】測定試料中に2種以上の物質が混在している場合には、この最強回折線も複数本抽出され、最強回折線ごとに物質が特定される。この物質ごとの最強回折線の強度比を表したものが相対強度比である。

【0029】したがって、Z型の六方晶系酸化物磁性材料と各物質の最強回折線強度の和の比を求めたものがZ型相対強度比である。

【0030】Z型相対強度比測定のためのX線回折の測定は、本焼成後の試料をメノウ乳鉢にて粉碎し粉末試料にした後行い、 $2\theta$ は22~42度の範囲でスキャン速度を毎分1分とし、ステップ角度0.01度とした。また、Z型相対強度比を算出するのに使用した生成相の回折線はそれぞれの最強回折線であるZ(1016)、Y(119)、W(116)、M(107)、 $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ (212)、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (311)、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (104)を用いた。

【0031】もし、他の生成相が生成され回折線が出現した場合、ASTMカードに従い同定を行いその最強回

5

折線を用いて相対強度比を算出する。

【0032】透磁率の測定は、直径20mm、厚さ4mmの円板状に成型した試料を本焼成した後外形14mm、内径7mm、厚さ2mmのトロイダル型に加工し、ネットワークアナライザーを用いた短絡同軸式測定法(JIS C 2561)にて10~3000MHzの範囲において行った。

【0033】焼結体の密度測定は外形寸法を測定して体積を算出し、重量を測定することによって算出した。

【0034】図2に示す表2からわかるようにZ型相対強度比が大きいもの、特に60%以上のもの(ナンバー1から16)については透磁率または共鳴周波数のどちらかが極めて大きくなっているか透磁率および共鳴周波数のどちらも比較的大きくなっていることがわかる。このような材料のうち透磁率が大となるものは高周波領域内であっても比較的低周波領域に使用するインダクタンス素子に使用され、共鳴周波数が高いものについては高周波領域内であっても特に高周波領域の分野に使用するインダクタンス素子に使われることとなり高周波領域の各周波数域に使用する製品に対応することができる。

【0035】また、Z型相対強度比が小さいもの、特に60%未満のもの(ナンバー17から21)では透磁率、共鳴周波数とも小さくインダクタンス素子として使用することは困難である。

【0036】なお、図1に示す表1および図2に示す表2よりZ型相対強度比が小さいもの、特に60%未満のもの(ナンバー17から21)とZ型相対強度比が大きいもの、特に60%以上のもの(ナンバー17から21)との間に焼結体密度に差がなく、Z型相対強度比が大きいもの、特に60%以上のものであっても、インダクタンス素子としての強度は十分であることがわかる。

【0037】ここで、Coは本発明の酸化物を構成する上で不可欠の材料であるが、Me(MeはNi, Zn, Cu, Mg, Mnの少なくとも1種)によってその一部を置換することができる。したがって、Coと比較して比較的廉価な材料を使用しても同等の特性を得ることが可能であることが図1および図2の表からわかるので、Me(MeはNi, Zn, Cu, Mg, Mnの少なくとも1種)を加えることにより製造原価を下げることができる。

【0038】また、Fe、Co、MO(MはBa, Sr, Pbの少なくとも1種)、Me(MeはNi, Zn, Cu, Mg, Mnの少なくとも1種)は酸化物換算で、例えばFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を6.8乃至7.3mol%、MO(MはBa, Sr, Pbの少なくとも1種)を1.5乃至2.2mol%、CoOを9乃至13mol%、SiO<sub>2</sub>を0.04乃至1.0mol%、CaOを0.04乃至1.0mol%の範囲外となったり、酸化物換算でFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を6.8乃至7.3mol%、MO(MはBa, Sr, Pbの少なくとも1種)を1.5乃至2.2mol%、Co

6

Oを9乃至13mol%、SiO<sub>2</sub>を0.04乃至1.0mol%、CaOを0.04乃至1.0mol%の範囲で外となるZ型六方晶系酸化物磁性材料は、図2に示す表2のナンバー17から21に示すようにZ型生成相が60%以下となりやすい。

【0039】また、SiO<sub>2</sub>およびCaOを表1に示す範囲以上、即ち1.0mol%を越えて添加すると透磁率の低下が発生し、酸化物磁性材料表面へのSi-Caガラスの析出も生じるため、接触面同士が固着したり外観が汚くなる等の問題が生じる。

【0040】したがって、酸化物換算でFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を6.8乃至7.3mol%、MO(MはBa, Sr, Pbの少なくとも1種)を1.5乃至2.2mol%、CoOを9乃至13mol%、SiO<sub>2</sub>を0.04乃至1.0mol%、CaOを0.04乃至1.0mol%の範囲、若しくは酸化物換算でFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を6.8乃至7.3mol%、MO(MはBa, Sr, Pbの少なくとも1種)を1.5乃至2.2mol%、CoOを9乃至13mol%、SiO<sub>2</sub>を0.04乃至1.0mol%、CaOを0.04乃至1.0mol%の範囲で含有させることによってZ型生成相が60%以上のZ型六方晶系酸化物磁性材料を容易に製造することができる。

【0041】ここで、上記のような組成で生成したZ型生成相が60%以上のZ型六方晶系酸化物磁性材料である表1記載のナンバー11乃至15およびZ型生成相が60%未満のZ型六方晶系酸化物磁性材料であるナンバー21の焼結体密度および比抵抗を図3に示す表3に表した。

【0042】一般に、焼結体の密度を上げれば比抵抗については下がる傾向にある。しかし、図3に示す表3からわかるように本発明にかかるZ型生成相が60%以上のZ型六方晶系酸化物磁性材料(ナンバー11乃至15)は、Z型生成相が60%未満のZ型六方晶系酸化物磁性材料(ナンバー21)と比して焼結体密度が大きくなっているにもかかわらず比抵抗はZ型生成相が60%未満のZ型六方晶系酸化物磁性材料(ナンバー21)と同等以上の値を保っている。これは、インダクタンス素子として本発明にかかるZ型生成相が60%以上のZ型六方晶系酸化物磁性材料を使用すれば損失を低減する効果をもつことを示す。

【0043】さらに、インダクタンス素子を構成する際、電極部の信頼性向上のため電極を覆うようにメッキ処理するが磁性材料の抵抗が低いと電極部から磁性材料部にメッキの伸びが生じ短絡事故を引き起こしやすいので、製造工程に余分な工程が必要となる。

【0044】ここで、本発明にかかるZ型生成相が60%以上のZ型六方晶系酸化物磁性材料を使用すれば、比抵抗が高いため、メッキの伸びを防止し製造工程を簡略化することができる。

【0045】

【発明の効果】インダクタンス素子として使用するに耐えることができる強度を有し、かつ高周波領域においても透磁率の減少することのないインダクタンス素子材料を提供をすることが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】組成表(表1)

【図2】表1の組成に基づく特性表(表2)

【図3】焼結体密度、比抵抗の特性表(表3)

【図1】

No.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	BaO (mol%)	CoO (mol%)	SiO <sub>2</sub> (mol%)	CaO (mol%)	SrO (mol%)	CuO (mol%)	MnO (mol%)	NiO (mol%)	ZnO (mol%)	MgO (mol%)	PbO (mol%)
1	70.181	17.545	11.697	0.04917	0.52688	-	-	-	-	-	-	-
2	70.181	17.545	11.697	0.04917	0.52688	-	-	-	-	-	-	-
3	70.181	17.545	11.697	0.04917	0.52688	-	-	-	-	-	-	-
4	70.193	8.7746	11.699	0.04773	0.51142	8.7746	-	-	-	-	-	-
5	70.193	8.7746	11.699	0.04773	0.51142	8.7746	-	-	-	-	-	-
6	70.193	8.7746	11.699	0.04773	0.51142	8.7746	-	-	-	-	-	-
7	69.485	18.848	10.105	0.93232	0.63094	-	-	-	-	-	-	-
8	69.485	18.848	10.105	0.93232	0.63094	-	-	-	-	-	-	-
9	69.485	18.848	10.105	0.93232	0.63094	-	-	-	-	-	-	-
10	69.189	17.546	12.692	0.04889	0.5239	-	-	-	-	-	-	-
11	70.181	17.545	8.7732	0.04922	0.52737	-	2.9231	-	-	-	-	-
12	70.181	17.545	8.7732	0.04921	0.52647	-	-	2.9241	-	-	-	-
13	70.181	17.545	8.7732	0.04917	0.52686	-	-	-	2.9241	-	-	-
14	70.181	17.545	8.7732	0.04924	0.52758	-	-	-	-	2.924	-	-
15	70.184	17.546	8.774	0.04884	0.5233	-	-	-	-	-	2.9242	-
16	70.178	15.79	8.7723	0.04962	0.53171	-	2.924	-	-	-	-	1.7545
17	59.976	27.368	11.646	0.4875	0.5223	-	-	-	-	-	-	-
18	75.767	7.569	11.645	0.4916	0.5268	-	-	-	-	-	-	-
19	69.917	5.593	23.539	0.4589	0.4817	-	-	-	-	-	-	-
20	69.896	30.324	3.725	0.509	0.5454	-	-	-	-	-	-	-
21	70.588	17.647	11.765	-	-	-	-	-	-	-	-	-

【図3】

	焼結体密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比抵抗 (Ω·cm)
11	4.8	10 <sup>8</sup>
12	4.9	10 <sup>8</sup>
13	4.8	10 <sup>8</sup>
14	4.7	10 <sup>8</sup>
15	4.7	10 <sup>8</sup>
21	4.3	10 <sup>8</sup>

【図2】

No.	Z 相対強度比 (%)	比透磁率	共振周波数 (MHz)	焼結体密度 (g/cm <sup>3</sup> )
1	80	10	1,000	4.6
2	76	20	300	5.2
3	83	15	600	5.2
4	95	5	2,200	4.6
5	96	13	700	5.0
6	94	20	300	5.3
7	96	6	1,600	4.8
8	98	10	800	5.0
9	94	15	300	5.3
10	80	10	400	4.8
11	85	24	400	4.8
12	80	15	300	4.9
13	76	15	300	4.8
14	80	16	300	4.7
15	83	10	400	4.7
16	85	5	2,500	4.8
17	45	5	200	4.8
18	40	3	300	4.9
19	40	5	200	4.8
20	40	5	200	4.8
21	55	5	200	4.3